

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 297 030 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1

Patentgesetz der DDR

vom 27. 10. 1983

in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) G 11 C 13/04

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

- | | | | | | |
|------|-----------------------|------|----------|------|----------|
| (21) | DD G 11 C / 343 205 6 | (22) | 02.08.90 | (44) | 19.12.91 |
|------|-----------------------|------|----------|------|----------|
- (71) Akademie der Wissenschaften, Otto-Nuschke-Straße 22/23, O - 1080 Berlin, DE
- (72) Müller, Lutz, Dipl.-Chem.; Hauck, Gerd, Dr. rer. nat. Dipl.-Phys.; Koswig, Hans-Dieter, Prof. Dr. rer. nat. habil. Dipl.-Phys.; Rübner, Joachim, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Ruhmann, Ralf, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Stumpe, Joachim, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Kreysig, Dieter, Prof. Dr. sc. nat., DE
- (73) Akademie der Wissenschaften, Zentralinstitut für Elektronenphysik, O - 1086 Berlin; Akademie der Wissenschaften, Zentralinstitut für Organische Chemie, O - 1199 Berlin; Humboldt-Universität zu Berlin, O - 1086 Berlin, DE
- (74) Akademie der Wissenschaften, Zentralinstitut für Elektronenphysik, Patentbüro, Hausvogteiplatz 5-7, O - 1080 Berlin, DE
- (54) Verfahren zur reversiblen optischen Informationsspeicherung und lichtinduzierten Orientierung flüssigkristalliner Polymere

(55) flüssigkristallin, Seitenkettenpolymer; Azochromophore; optische Speicherung; Information; Umorientierung; homöotrop in planar; unterhalb Glasktemperatur; linear polarisiert, aktinisches Einschreiblicht; nicht aktinisches Leselicht; Löschung durch Wärme

(57) Die Aufgabe, auf Basis flüssigkristalliner Polymere ein Verfahren zur reversiblen optischen Speicherung von Informationen und zur lichtinduzierten Orientierung anzugeben, die im Polymer fixiert werden, wurde dadurch gelöst, daß in einen homöotrop orientierten Film eines Azochromophoren enthaltenden Seitenkettenpolymers im Bereich unterhalb der Glasktemperatur des Polymers mit linear polarisiertem aktinischem Licht eine Information eingeschrieben wird. An den bestrahlten Stellen erfolgt eine makroskopisch einheitliche Umorientierung des flüssigkristallinen Polymers in eine planare bzw. quasisplanare Orientierung. Dieser Zustand ist stabil im Glaszustand des Polymers fixiert und läßt sich durch nicht aktinisches Licht zerstörungsfrei auslesen und durch Wärme löschen. Der Zyklus Einschreiben - Lesen - Löschen läßt sich mehrfach durchlaufen.

ISSN 0433-6461

5 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren zur reversiblen optischen Informationsspeicherung und lichtinduzierten Orientierung flüssigkristalliner Polymere, dadurch gekennzeichnet, daß ein homöotrop orientierter Film eines sich unterhalb der Glasatemperatur befindlichen azochromophorhaltigen flüssigkristallinen Seitenkettenpolymers als Speichermedium verwendet wird, daß zum Einschreiben einer Information das Speichermedium punktwise oder flächig mit linear polarisiertem oder unpolarisiertem aktinischem Licht bestrahlt wird, wobei an den bestrahlten Stellen des Speichermediums eine im Polymer fixierte makroskopische Umschaltung in den planar bzw. quasiplanar orientierten Typ erfolgt mit einer durch die Polarisation des Einschreiblichtes vorgegebenen Orientierungsrichtung, daß zum zerstörungsfreien Lesen der eingeschriebenen Information das Speichermedium mit linear polarisiertem nicht aktinischem Licht längerer Wellenlänge punktwise oder flächig bestrahlt wird und daß das Speichermedium zum Löschen der eingeschriebenen Information punktwise oder flächig erwärmt wird, wodurch sich beim Abkühlen der homöotrope Ausgangszustand des Speichermediums wieder einstellt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Zyklus Einschreiben – Lesen – Löschen – Reorganisation mehrfach durchlaufen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Einschreib- und Lese-prozeß mit linear polarisiertem Licht unterschiedlicher Polarisationsrichtung erfolgt und Bildpunkte verschiedener Orientierung an unterschiedlichen Orten des Films eingeschrieben und ausgelesen werden, so daß eine Informationsspeicherung mit drei Parametern erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Speichermedium flächig mit aktinischem Licht einer Polarisationsrichtung bestrahlt wird und damit planar bzw. quasiplanar orientierte Schichten mit einer Vorzugsorientierung hergestellt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als flüssigkristallines Seitenkettenpolymer Polysiloxane, Polyacrylate oder Polymethacrylate verwendet werden, in Copolymeren in Kombination mit an sich bekannten mesogenen Seitengruppen, vorzugsweise Phenylbenzoat-, Phenylbenzamid- und Biphenylgruppen.
6. Verfahren nach Anspruch 1 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß als azochromophorhaltiges flüssigkristallines Seitenkettenpolymer Poly-(4-methacryloyloxyhexylenoxy-benzoesäure-4'-methoxyanilid-co-methacryloyloxyhexylenoxy-azobenzen) verwendet wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Das erfindungsgemäße Verfahren betrifft die lichtinduzierte Orientierung flüssigkristalliner Polymere und einen optisch adressierbaren Schreib-/Lese-Speicher auf der Basis von polymeren Flüssigkristallen mit mehrfach überschreibbarer Information und permanentem Speichereffekt für die Datenverarbeitung.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Kommerziell erhältlich sind optische Speicher, die nur einmal eingeschriebene Information nutzen können, Compact-Disc-Read-Only-(CD-ROM) und Write-Once-Read-Many-Times-(WORM) Anordnungen.

Für löschbare optische Speicher gibt es Ansätze auf der Basis von magneto-optischen Materialien, Farbstoff-Polymeren, Flüssigkristallen und intermetallischen Verbindungen, die Änderungen physikalischer bzw. chemischer Zustände (Brechungsindex, Kristallstruktur, Phase) durch Einwirkung von Photonenenergie nutzen. (R. A. Bartolini, Optical Engineering 15, 99-108 (1976); J. Hecht, High Technology 7 [8], 43 [1987]).

In der Flüssigkristall-Display-Technologie sind laseradressierte Displays mit niedermolekularen Flüssigkristallen seit einigen Jahren als Anzeigedisplay oder Memory bekannt (W. E. Haas u. a., J. Elektrochem. Soc. 121, 1667 (1974); K. Ogura, H. Hirabayashi, A. Uejima, K. Nakamura, Jap. J. Appl. Phys. 21, 969 (1982)). Zur Aufrechterhaltung der Speicherzustände sind jedoch externe Felder erforderlich, außerdem begrenzt die hohe Beweglichkeit des Auflösungsvermögen und damit die Speicherdichte in erheblichem Maße.

Flüssigkristalline Seitenkettenpolymere kombinieren flüssigkristalline Eigenschaften, insbesondere deren supramolekulare Ordnung, Orientierbarkeit und die Anisotropie physikalischer Eigenschaften, mit polymerspezifischen Eigenschaften, wie insbesondere die Ausbildung eines Glaszustandes. Eine bekannte Möglichkeit zum Einschreiben von Informationen in dünne flüssigkristalline Polymerfilme besteht in lokalem Aufheizen in den isotropen Zustand mittels einer externen Wärmequelle, vorzugsweise durch einen Laserstrahl, wodurch lichtstreuende, aus vielen Domänen bestehende Bereiche beim Abkühlen des Spots entstehen. Diese makroskopisch unorientierten Bereiche, die eine Variationen optischer Eigenschaften aufweisen, können im Glaszustand des Polymers eingefroren werden. Dieses als Thermorecording bekannte Verfahren wird in DE 3603263 und DE 3603267 (1986) beschrieben. Dieses Verfahren ist in zahlreichen Varianten für flüssigkristalline Haupt- und Seitenkettenpolymer ohne oder in Kombination mit externen elektrischen oder magnetischen Feldern, mit makroskopisch

orientierten oder unorientierten Proben und bei Variation der Einschreibtemperaturen bekannt. Die Nachteile dieses Verfahrens bestehen in der hohen erforderlichen Laserleistung für den Einschreibvorgang und der geringen Auflösung. Solche Phasenübergänge können aber auch durch photochemische Reaktionen photochromer niedermolekularer Flüssigkristalle oder photochromer flüssigkristalliner Polymere, oder durch den Zusatz von photochromen Verbindungen zu Flüssigkristallen oder flüssigkristallinen Polymeren erzielt werden. So kann die photoinduzierte Änderung der geometrischen Form von Molekülen, beispielsweise durch E-Z-Photoisomerisierungen von Azochromophoren, als Störung für das gesamte flüssigkristalline System wirken, wodurch photochemisch die Phasenübergangstemperatur reduziert oder ein Phasenübergang induziert wird (I. Ikeda, Macromol. 23, 36 und 42 [1990]).

Eich und Wendorff (Macromol. Chem. Rapid Commun. 8, 59 [1987] und 8, 467 [1987]; DE 3623395) beschreiben die löschbare optische Datenspeicherung mit photochromen Seitenkettenpolymeren im Glaszustand der Polymere. Diese laserinduzierte Refraktionsindexänderung wird durch eine Kombination photochemischer und thermischer Effekte verursacht, wobei die photogenerierten Z-Azobenzenchromophoren lokal die flüssigkristalline Ordnung des Polymers stören und zu einer Variation optischer Eigenschaftsänderungen führen. Diese lokale Störung der mesogenen Matrix bleibt auch dann erhalten, wenn die Azochromophoren zur thermodynamisch stabilen E-Form zurück relaxieren. Der gesamte Vorgang bewirkt eine signifikante Änderung des Brechungsindex. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß es mit geringen Schreiblaser-Intensitäten und bei Raumtemperatur im Bereich des Glaszustandes des Polymers erfolgt.

In jüngster Zeit wurde bei Bestrahlung von Azoverbindungen mit linear polarisiertem Licht im Glaszustand amorpher Polymere nachgewiesen, daß durch das Prinzip der winkelabhängigen Photoselektion ein schwacher Dichroismus und eine schwache Doppelbrechung erzeugt werden kann (A. Kozak, G. Williams, Mol. Phys. 67, 1065 [1989]).

Birenheide konnte an azochromophorhaltigen flüssigkristallinen Seitenkettenpolymeren (K. Anderle, R. Birenheide, M. Eich, J. H. Wendorff, Macromol. Chem., Rapid Commun. 10, 477 [1989]) zeigen, daß dieser Vorgang in anisotropen Polymeren auf Grund der unterschiedlichen Verteilungsfunktion der Orientierung der Azochromophoren hinsichtlich der Variation optischer Eigenschaften wesentlich effizienter verläuft. Birenheide wies jedoch für dieses Verfahren und diese Speichermedien nach, daß im Glaszustand nur eine Umorientierung der Azochromophoren als völlig lokaler Prozeß erfolgt, der die benachbarten Seitenketten des Polymers und damit die flüssigkristalline Matrix nicht stört (K. Anderle, R. Birenheide, J. H. Wendorff, 19, Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle 1990).

Die Orientierung flüssigkristalliner Polymere durch elektrische und magnetische Felder sowie durch mechanische Kräfte und Oberflächeneffekte beim Scheren oder Einfließen flüssigkristalliner Polymere sind eingeführte Methoden. Durch hohe Laserintensität gelingt es in flüssigkristallinen Polymeren, mesogene Einheiten lokal im optischen Feld oberhalb der Glastemperatur in einer anisotropen Phase durch einen nicht-linearen optischen Effekt, den optischen induzierten Fredericks-Übergang, zu orientieren (Y. R. Shen, Philos. Trans. R. Soc. London A, 313, 327 [1984]; M. Eich, J. M. Wendorff, H. Ringsdorf, H. W. Schmidt, Macromol. Chem. 186, 2639 [1985]).

Endres berichtete kürzlich über die lichtinduzierte Umorientierung der optischen Achse von Flüssigkristall-Farbstoff-Copolymeren im viskoelastischen Bereich planarer Schichten durch polarisiertes Licht (B. Endres, M. Krieg, J. Omeis, N. Rau, Polymere und Licht, Bad Neuheim 1990).

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein löschbarer optischer Speicher auf der Basis flüssigkristalliner Polymere, der unterhalb der Glastemperatur des Polymers eine praktisch unbegrenzte Langzeitstabilität aufweist, mit einer beliebig hohen Anzahl von Schreib-Lese-Lösch-Zyklen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es ist Aufgabe der Erfindung, auf der Basis flüssigkristalliner Polymere ein Verfahren zu deren lichtinduzierter Orientierung und zur reversiblen optischen Speicherung von Informationen anzugeben, die löschar im Polymer fixiert werden.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß in einen homöotrop orientierten Film eines Azochromophoren enthaltenden flüssigkristallinen Seitenkettenpolymeren im Bereich unterhalb der Glastemperatur des Polymers punktwise oder flächig mit linear polarisiertem oder unpolarisiertem aktinischem Licht eine Information eingeschrieben wird.

Die Informationsspeicherung erfolgt unter Verwendung von Zellen, die aus zwei Glasplatten bestehen, zwischen denen sich eine Schicht des orientierten flüssigkristallinen Seitenkettenpolymeren befindet.

Bei jedem Einschreibvorgang schaltet eine über eine E-Z-Photoisomerisierung ablaufende Photoselektion der Azogruppen eine lichtinduzierte Umorientierung der gesamten Matrix des flüssigkristallinen Polymers. Dies führt bis zu einer Orientierung der photochromen und der mesogenen Seitengruppen senkrecht zur Polarisationssebene des Einschreiblichtes. So wird eine makroskopisch einheitliche, homöotrop orientierte Schicht an den bestrahlten Stellen in eine planare bzw. quasiplanare Schicht umorientiert.

Die im Speichermedium gespeicherte Information ist stabil im Glaszustand des Polymers fixiert und läßt sich durch längerwelliges, linear polarisiertes, nicht aktinisches Leselicht punktwise oder flächig ohne Zerstörung der gespeicherten Information auslesen.

Die Löschung der gespeicherten Information oder Orientierung der flüssigkristallinen Matrix erfolgt durch Wärme punktwise oder flächig. Durch thermisches Löschen der Information wird bei nachfolgendem Abkühlen aus der isotropen Schmelze der homöotrope Ausgangszustand des Speichermediums von selbst wiederhergestellt.

Erfindungsgemäß ist der beschriebene Einschreib-, Lese-, Löschozeß mehrfach wiederholbar.

Als polymeres Speichermedium werden flüssigkristalline Homo- oder Copolymere, vorzugsweise Polysiloxane, Polyacrylate oder Polymethacrylate, mit Azochromophoren und in Copolymeren in Kombination mit an sich bekannten mesogenen Seitengruppen (vorzugsweise Phenylbenzoat-, Phenylbenzamid- und Biphenylgruppen) verwendet, z. B. Poly-(4-methacryloyloxyhexylenoxy-benzoesäure-4'-methoxyanilid-co-methacryloyloxyhexylenoxy-azobenzol).

Zum Einschreibvorgang werden Lichtquellen verwendet, die im Bereich der Absorption der Azochromophoren Licht emittieren. Die Information wird mit einer Lampe, ggf. in Kombination mit Polarisationsselementen, oder einem Laser punktförmig, holografisch oder unter Verwendung einer lithografischen Maske flächig eingeschrieben. Bildpunkte mit verschiedener Orientierung werden eingeschrieben und ausgelesen, wenn der Einschreib- und der Lese-prozeß mit linear polarisiertem Licht verschiedener Polarisationsrichtung in Ausrichtung zur Vorzugsrichtung des Speichermediums erfolgt.

Durch lichtinduzierte Orientierung werden aus makroskopisch einheitlich homöotrop orientierten Schichten photochromer flüssigkristalliner Polymere planar bzw. quasiplanar orientierte Schichten hergestellt. Unter Verwendung von linear polarisiertem Licht werden planar orientierte Schichten mit einer Vorzugsrichtung erhalten.

Die Orientierung der Azochromophoren und der mesogenen Seitenketten wird sukzessive durch die Photos Selektion geändert und erfolgt bis zur Ausrichtung der Matrix senkrecht zur Polarisations-ebene des Einschreiblichtes, wobei Zwischenstufen bis zum Erreichen eines stationären Zustandes eingestellt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Informationsspeicherung führt durch die systemspezifische Kombination von Azochromophoren mit mesogenen Seitenketten bei Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht zu einem photochemisch induzierten, kooperativen physikalischen Umorientierungsprozeß, der makroskopisch einheitlich die Orientierung von photochromen und mesogenen Seitengruppen und die effiziente Änderung der Anisotropie optischer Eigenschaften wie Dichroismus und Doppelbrechung schaltet.

Der Informationsgehalt jedes einzelnen Bildpunktes und damit die eingeschriebene Gesamtinformation und Speicherdichte wird durch Bildpunkte verschiedener Polarisationsrichtungen erhöht, so daß eine Informationsspeicherung mit drei Parametern pro Pixel realisiert wird.

Die Information ist bei Raumtemperatur langzeitstabil und bleibt auch bei thermischer Rückreaktion der Z-Azochromophoren erhalten. Es kommt zu einer Entkopplung zwischen lichtinduziertem Photoprodukt und dem auf veränderte Orientierung der Azochromophoren und der mesogenen Seitenketten beruhendem Speicherzustand, so daß die thermische Stabilität der Photoprodukte keine Rolle spielt.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll an Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiel 1

Die verwendete Speicherzelle besteht aus zwei Glassubstraten, die mit einer die Orientierung begünstigenden organischen Schicht überzogen sind und die mittels eines Spacers so zusammengefügt sind, daß eine Zelldicke von 15 µm resultiert.

Die Zelle wird mit dem in die isotrope Phase erwärmten Polymer Poly-(4-methacryloyloxyhexylenoxy-benzoesäure-4'-methoxyanilid-co-methacryloyloxyhexylenoxy-azobenzen) in einem Rezipienten gefüllt. Nach dem Füllen wird die Zelle schnell auf Raumtemperatur gekühlt und dadurch die erhaltene homöotrope Orientierung eingefroren.

Konoskopische Untersuchungen zeigen eindeutig eine großflächige und einheitliche homöotrope Orientierung des flüssigkristallinen Seitenkettenpolymers in der gesamten Zelle.

Zum Einschreiben einer Information wird die Zelle unter Verwendung einer Maske oder eines entsprechend der gewünschten zu speichernden Information abgelenkten punktförmigen Strahls mit linear polarisiertem aktinischem Licht einer Wolframlampe mit der geringen Intensität von $I = 1,27 \cdot 10^{-8}$ Einstein pro Minute in einem Wellenlängenbereich zwischen 400 und 500 nm bis zur Sättigung bestrahlt. Dabei erfolgt an den bestrahlten Stellen bei Raumtemperatur makroskopisch einheitlich ein Umorientieren der flüssigkristallinen Seitenketten in die planare Anordnung mit der durch die Polarisations-ebene des Einschreiblichtes vorgegebenen Orientierungsrichtung. Die Umorientierung ist stabil im Glaszustand des flüssigkristallinen Seitenkettenpolymers fixiert.

Die eingeschriebene Information kann mit nicht aktinischem, linear polarisiertem, polychromatischem Licht einer Wellenlänge größer 550 nm ausgelesen werden.

Bei Wärmezufuhr wird die eingeschriebene Information und induzierte Orientierung gelöscht. Beim schnellen Abkühlen aus der isotropen Schmelze stellt sich wieder die makroskopisch einheitliche homöotrope Ausgangsvorrichtung der in der Zelle befindlichen flüssigkristallinen Polymerschicht ein.

Dieser Prozeß der reversiblen optischen Informationsspeicherung ist mehrere 100 Zyklen ohne Ermüdung des Systems wiederholbar.

Ausführungsbeispiel 2

Wird eine wie unter 1 beschriebene Zelle mit einer homöotropen Orientierung bei Raumtemperatur mit unpolarisiertem aktinischem Licht des gleichen Wellenlängenbereiches bestrahlt, erfolgt eine Änderung der optischen Anisotropie und eine Umorientierung der flüssigkristallinen Seitenketten aus der homöotropen in eine planare Orientierung ohne Einstellung einer Vorzugsrichtung.

Diese eingeschriebene Information wird mit linear polarisiertem polychromatischem Licht ausgelesen. Sie ist stabil im Glaszustand des Polymers fixiert.

Bei Wärmezufuhr wird die eingeschriebene Information und induzierte, planare Ausrichtung der Seitenketten gelöscht. Beim schnellen Abkühlen aus der isotropen Schmelze stellt sich wieder die makroskopisch einheitliche homöotrope Ausgangsorientierung der in der Zelle befindlichen flüssigkristallinen Polymerschicht ein.

Dieser Prozeß ist mehrere 100 Zyklen ohne Ermüdung des Systems wiederholbar.

Ausführungsbeispiel 3

Wird die unter 1 beschriebene Zelle pixelweise mit linear polarisiertem aktinischem Licht verschiedener Polarisationsrichtungen bestrahlt, so werden Bildpunkte verschiedener Vektorsorientierungen erhalten. Konoskopische Untersuchungen zeigen, daß in einer Zelle mit vorher makroskopisch einheitlicher homöotroper Orientierung nach pixelweisem Bestrahlen mit kontinuierlicher Änderung der Schwingungsebene des aktinischen Lichtes in einem Winkelbereich von 360° die Seitenketten immer eine planare bzw. quasiplanare Orientierung senkrecht zur Schwingungsebene des linear polarisierten aktinischen Einschreiblichtes einnehmen. Alle Polarisationsrichtungen sind gleichberechtigt. Der Einschreibvorgang erfolgt bei Raumtemperatur. Die Speicherzustände sind im Glaszustand des Polymers langzeitstabil fixiert und werden mit nicht aktinischem, linear polarisiertem, polychromatischem Licht ausgelesen. Damit wird eine reversible optische Informationsspeicherung mit drei Parametern (x-y-Koordinaten und Orientierung) des Bildpunktes realisiert.

Ausführungsbeispiel 4

Wird die unter 1 beschriebene Zelle mit einem Laser bei einer Wellenlänge von 454 nm bestrahlt, erfolgt neben der Planarisierung der Seitenketten ein zusätzliches thermisches Aufschmelzen der belichteten Stelle. Diese Änderungen sind langzeitstabil im Glaszustand des flüssigkristallinen Polymers fixiert und lassen sich mit nicht aktinischem, linear polarisiertem, polychromatischem Licht auslesen.



THIS PAGE BLANK (USPTO)